

УДК 541.128

Г. А. САВЕЛЬЕВА, Д. Б. АБДУХАЛЫКОВ, К. ДОСУМОВ
**ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ
 НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ 12-го РЯДА W,
 НАНЕСЕННЫХ НА ПРИРОДНЫЕ СОРБЕНТЫ,
 В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНВЕРСИИ C₃-C₄ АЛКАНОВ.
 III – ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ В БУТИЛЕН**

Представлены результаты исследования окислительного дегидрирования смеси пропан – бутан в кислородсодержащие продукты, олефины и продукты глубокого окисления - крекинга, на катализаторах на основе гетерополикислоты (ГПК) H₃PW₁₂O₄₀ нанесенной на различные природные сорбенты, при содержании ГПК 0,5-15%мас.

Ценным сырьем для получения различных продуктов нефтехимического синтеза является бутилен, его получают как побочный продукт производства бензинов или этилена каталитическим и термическим крекингом, либо пиролизом нефтяных газов или нефтепродуктов, либо каталитическим дегидрированием бутанов. При пиролизе полученные бутилены (-1,-2, изо-) экстрагируют из бутан-бутиленовой фракции, отделяемой от углеводородов C₂-C₃ при первичной ректификации. В отличие от этана, пропана, пропилена, которые можно разделить путем низкотемпературной ректификации, углеводородные фракции C₄ обладают настолько близкими температурами кипения, что не могут быть разделены этим методом на индивидуальные компоненты. Поэтому бутилены концентрируют до содержания 90-95% экстрактивной дистилляцией с ацетонитрилом, в процессе чего они отделяются от бутанов C₄ [1].

Актуальной является разработка более простых и дешевых процессов получения бутилена. Известно небольшое количество исследований по получению бутилена окислительным дегидрированием н-, изо-бутана попутных и нефтяных газов [2-9].

В работе [5] изучены основные закономерности окислительного дегидрирования изобутана на молибдатах Co, Ni, и Mn. Предложена общая схема процесса, учитывающая образование изобутена и протекание реакций глубокого окисления и крекинга. Оптимальным катализатором образования изобутена является NiMoO₄.

Изучено окислительное дегидрирование н-бутана на катализаторах типа TiFe₂O₇. Показано, что катализаторы оказались эффективными

в указанном процессе для образования бутилена. Отмечается корреляция между кислотностью и активностью катализатора [6].

Разработан способ получения бутена-1 из потока смеси бутанов многостадийным путем, который включает в себя: 1) очистку бутановой смеси; 2) проведение некаталитического окисления бутана в продукты BuH, бутен-1, бутен-2, бутадиен, легкокипящие продукты, водород, водяной пар; 3) в следующей стадии отделяют легкокипящие компоненты, водород, водяной пар, бутены-1,2, а поток остальных продуктов подвергается дальнейшему селективному гидрированию с образованием из бутадиена бутена-1 или бутена-2. В результате получают выходы 1,7-95,9% бутена-1 и 3,1-54,9% бутена-2 [7,8].

Разработан способ получения низших олефинов термическим пиролизом при 730-890^oC, в присутствии водяного пара углеводородного сырья с добавками модифицирующих углеводородов (этан, этилен, метан), которые вводят в сырьё в количестве 6-55% мас. [9].

Из представленной литературы следует, что получение бутилена прямым окислением смеси углеводородных газов представляет интерес.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучена роль носителя (на примере природных сорбентов Казахстана – клиноптилолита, глины) в реакциях окислительного дегидрирования смеси пропан-бутан (ОДПБ), C₃:C₄=2:1, об., при атмосферном давлении в проточном кварцевом реакторе со стационарным слоем катализатора. Исследования выполнены в реакционной смеси, содержащей C₃H₈, н- и изо-C₄H₁₀, N₂, O₂, пары H₂O. Соотношение C₃-C₄ : H₂O=1:0,21 моль, со-

отношение $C_3-C_4 : O_2 = 1:1$. Катализаторы были приготовлены методом пропитки по влагоёмкости рассчитанным количеством водного раствора гетерополикислоты $H_3PW_{12}O_{40}$, с последующей сушкой при 393К в течение 3 ч. Концентрация активной фазы на носителе варьировалась от 0,5 до 15 мас. %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На примере катализатора 15% $H_3PW_{12}O_{40}$ в оптимальных условиях изучено влияние природы носителя на процесс окислительной конвер-

сии смеси пропан-бутан. В качестве носителей применяли природный клиноптилолит (Сарыозекского месторождения), глины БР (Алматинская обл.) и БТ (Зап. Казахстан). Предварительно носители были обработаны 10% соляной кислотой, далее высушены при 293К в течение 6 ч.

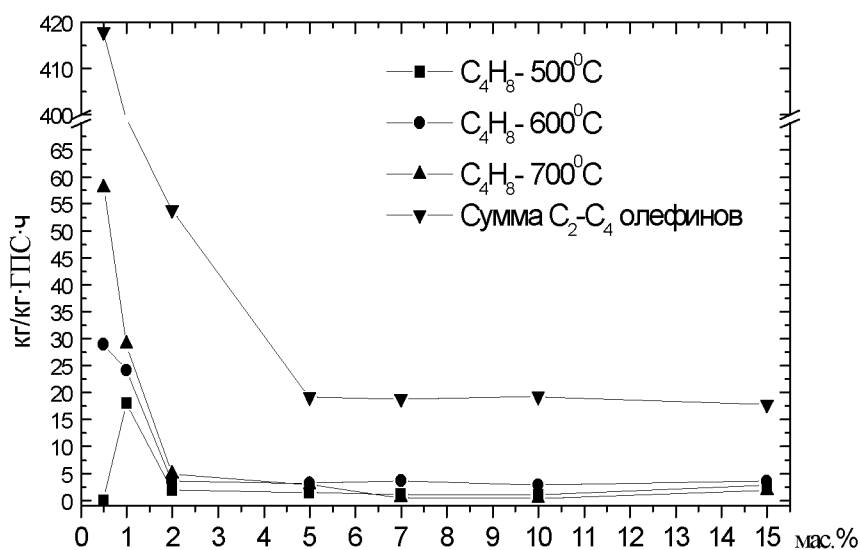
Носители до и после обработки были исследованы физико-химическими методами – элементного анализа, РФА, БЭТ. По данным физико-химических исследований, в таблице 1 представлены основные фазы клиноптилолита, глин БР, БТ.

Таблица 1. Физико-химические характеристики катализаторов $H_3PW_{12}O_{40}$ / носитель

Носитель	Основная фаза	Д.М.	Уд.поверхность, м ² /г	R _{max} , Å	Кремниевый модуль
Клиноптилолит	Клиноптилолит	{3.95	9,4	50	5
	$KNa_2Ca_2(Si_{29}Al_7)O_{72} \cdot 32H_2O$ – много	9.0}			
	а-кварц SiO_2 – средне	3.34			
	Анортит $Ca(Al_2Si_2O_8)$ – мало	3.18			
Глина - БР	Монтмориллонит		29,2	47	4,6
	$Al_2(OH)_2(Si_4O_{10}) \cdot nH_2O$ – мало	14.3			
	Карбонат кальция $CaCO_3$	3.03			
	а-кварц SiO_2	3.34			
	Анортит	3.19			
	Каолинит $Al_2Si_2O_5(OH)_4$	7.11			
	Мусковит				
$(K,Ca,Na)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$	10.00				
Глина - БТ	Монтмориллонит – мало	14.3	44,5	37	4,3
	Доломит $CaMg(CO_3)_2$	2.9			
	Каолинит – много	13.9			
	а-кварц	3.34			
	Мусковит – мало	10.3			
	Анортит – мало	3.20			

Таблица 2. Влияние природы носителя на выход и производительность по продуктам процесса окислительной конверсии смеси пропан-бутан на катализаторе 15% $H_3PW_{12}O_{40}$ /носитель. Условия реакции: P=1атм, соотношение $C_3-C_4 : O_2 : H_2O = 1:1:0,21$ моль, W=9000ч⁻¹.

Носитель	T _p , °C	Конв. ПБ, %	Выход					
			г/ч	CH ₂ O	об. доли			
					C ₃ -C ₄ спирты	CH ₂ O	H ₂	C ₂ H ₄
Клиноп-тилолит	500	77,5	1,23	0,04	7,6	54,4	32,5	2,8
	600	92,7	0,32	0,11	22,0	51,5	19,9	4,3
	700	93,0	0,16	0,10	32,3	48,4	13,9	3,7
	800	99,6	0,00	0,01	43,8	45,9	7,7	1,0
Глина - БР	500	60,0	0,09	0,01	20,7	30,1	40,4	0,9
	600	77,7	0,38	0,01	31,1	37,9	26,8	1,0
	700	84,3	0,12	0,05	34,8	40,6	20,4	1,7
	800	94,3	0,01	0,00	38,8	48,1	9,8	1,0
Глина - БТ	500	79,9	0,02	0,01	34,0	37,7	22,9	2,1
	600	80,7	0,09	0,02	30,1	40,8	24,2	2,2
	700	89,6	0,05	0,03	32,6	44,5	19,0	1,1
	800	94,3	0,01	0,01	33,8	54,9	8,3	0,2



Зависимость производительности бутилена от содержания ГПК на носителе

Согласно данным РФА, дифракционные максимумы (Д.М.) для катализаторов 15 и 5% $H_3PW_{12}O_{40}$ / клиноптилолит в области $2\theta=9-10^\circ$, указывают на образование кристаллической ГПК на носителе, а в 0,5-2% ГПК/ клиноптилолит дифракционные максимумы кристаллитов ГПК отсутствуют, что свидетельствует о высокой дисперсности ГПК в низкопроцентных катализаторах. Катализаторы ГПК/носитель, имеют малые удельные поверхности 9,4-44,5 м²/г, с радиусом пор, равным $R_{max}=37-50$ А, кремниевым модулем 4,3-4,6.

Из представленной таблицы 2 видно, что в выбранных условиях реакции основными продуктами ОДПБ являются C_3 - C_4 спирты, формальдегид (жидкая фаза), а также олефины: этилен, пропилен, бутилен и водород (продукты газовой фазы).

Из представленной таблицы видно, что в зависимости от температуры процесса максимальный выход продуктов различен. Так, в случае катализатора нанесенного на клиноптилолит наибольшие выходы продуктов, в зависимости от температуры, можно представить в виде следующего ряда (об. доли): H_2 -43,8 (800°C); C_4H_8 -4,3; оксигенаты (600°C); C_3H_6 -32,5; C_2H_4 -54,4 (500°C). Выходы продуктов на катализаторах $H_3PW_{12}O_{40}$ / глинах БР, БТ свидетельствуют о близости результатов, как по олефинам, водороду так и по оксигенатам. Как видно из таблицы 2, при сравнении по активности катализаторов 15% $H_3PW_{12}O_{40}$ на природных носителях, наиболь-

шие выходы по всем продуктам достигаются на клиноптилолите. Предполагаем, что это связано с особенностью природы данного носителя, который имеет цеолитоподобную структуру.

На рисунке представлены результаты изучения влияния содержания гетерополикислоты $H_3PW_{12}O_{40}$ на носителе – клиноптилолите на производительность процесса окислительного дегидрирования смеси пропан-бутан в бутилены при оптимальных температурах реакции. Как видно, производительность по бутилену на 0,5% $H_3PW_{12}O_{40}$ /клиноптилолит в кг/кг·ГПС·ч, возрастает в ряду температур: 0 (500°C) < 28 (600°C) < 58 (700°C). Также наблюдаем, увеличение производительности процесса по бутилену с уменьшением концентрации ГПК на носителе. Наибольшая производительность, полученная по бутилену, на 0,5% $H_3PW_{12}O_{40}$ / клиноптилолит, при $T=700^\circ C$ составляет 58 кг/кг·ГПС·ч., при этом оптимальная производительность по сумме C_2 - C_4 олефинов в данном процессе - 418 кг/кг·ГПС·ч.

Таким образом, из полученных данных следует, что наиболее эффективным из представленных носителей является клиноптилолит, оптимальной температурой выхода бутилена является $T=700^\circ C$, при соотношении C_3 - C_4 углеводородов к кислороду 1:1. По содержанию ГПК на носителе наиболее эффективным в процессе образования бутилена является 0,5% нанесенный катализатор с производительностью по бутилену – 58 кг /кг·ГПС·ч.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дж.Теддер., А.Нехватал., А.Джубб. Промышленная органическая химия. М.: «Мир», 1977.С.121

2. Butene-1 production: Пат. 6884917 США. Equistar Chemicals, LP, Coleman S.T. №10/848414; Заявл. 18.05.2005; Опубл. 26.04.2005.

3. Жуков В.И., Валькович Г.В., Скорик И.Н., Петров Ю.И., Белов Г.П. Селективная димеризация этилена в бутен-1 в условиях промышленного процесса. Ч.1.Влияние температуры и давления на скорость процесса в реакторе барботажного типа. г. Буденовск, Хим. промыш. 2005. №8. С. 382-388.

4. Катализаторы окислительного дегидрирования для получения олефинов. Catalysts for production of olefins by oxidative dehydrogenation: Заявка 1515666, Saud Basic Ind. Corp., Alzahrani S.M., Abasaed A.E., Elbashir N.O. Abdulwahed M. №04296469; Заявл. 08.06.2001; Опубл. 23.03.2005; Приоритет 27.06.2000, №604181 (США).

5. Кинетика и механизмы окислительного дегидрирования изобутана на молибдатах Co, Ni, и Mn. Автореф. дис. на соиск. уч. степени канд. хим. наук. Агафонов Ю.А. Ин-т орган. химии РАН, Москва, 2005.С.25

6. Etude des catalyseurs de tupe Ti-P-O dans la deshydrogenation oxydante du N-butane. Identification de la phase active. Marcu Ioan-Cezar, Millet Jean-Marc. M., Sandulescu Ioan. Rev.roum.Chim.2004.V46.№6.p.573-583.

7. Способ получения бутена-1. Verfahren zur Herstellung von 1-Butene: Заявка 10350044 Германия. BASF AG, Schindler G-P., Brodhagen A., Johann T., Hill T., Sige M., Benfer R. №10350044; Заявл. 27.10.2003; Опубл. 25.05.2005.

8. Способ получения бутена-1. Verfahren zur Herstellung von 1-Butene: Заявка 10350045.6 Германия. BASF AG, Schindler G-P., Brodhagen A., Johann T., Hill T. №10350045.6; Заявл. 27.10.2003; Опубл. 25.05.2005.

9. Способ получения низших олефинов и ароматических углеводородов. Пат. 2263132 Россия, ОАО «Сибур-Нефтехим», Анненков Д.Н., Бабаии С.И., Байбурский В.Л., Вилесов В.К., Винц В.В., Казюпа Е.Н., Крупнов П.В. №2004118297/04; Заявл. 18.06.2004. Опубл.27.10.2005.

Резюме

Әр түрлі табиғи сорбенттерге отырызылған құрамында 0,5-15% гетерополиқшқылдар бар $H_3PW_{12}O_{40}$ негізіндегі катализаторларда, оттеққұрамды өнімдерге, олефиндерге және крекинг, толық тотығу өнімдеріне пропан-бутан қоспасының тотықтыра дегидрленуінің зерттеу нәтижелері көрсетілген.

*Институт органического катализа
и электрохимии им. Д. В.Сокольского МОН РК,
г. Алматы* *Поступила 3.04.07*